

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

## ELECTROLYTE FOR LEAD-ACID BATTERY

Patent Number: JP8162147

Publication date: 1996-06-21

Inventor(s): TOSHIMA KAZUO; YAMAUCHI TOMOKAZU; OTSUKA YASUHIRO

Applicant(s): TOYOTA MOTOR CORP

Requested Patent:  JP8162147

Application Number: JP19940306481 19941209

Priority Number(s):

IPC Classification: H01M10/08

EC Classification:

Equivalents:

---

### Abstract

---

PURPOSE: To improve the discharging capacity of a lead-acid battery and extend the service life by designing the additive to the electrolyte.

CONSTITUTION: This electrolyte is used for lead-acid battery, and a hydrogensulfide is added thereto. Since the hydrogensulfide has a high solubility to electrolyte, compared with a conventional sulfate, the effect for suppressing the generation of Pb<sub>2+</sub>, at an over discharge, to suppress the crystal growth of PbSO<sub>4</sub> or the reduction in conductivity of the electrolyte is improved by the portion that the adding concentration to the electrolyte can be increased. The precipitation of the hydrogensulfide on a grid-active material critical surface under low temperature can be also suppressed to suppress the problem that the shielding between grid-active materials by the precipitated material. Further, although PbSO<sub>4</sub> repeats dissolution and precipitation to grow the crystal when the pH of the electrolyte is increased, the hydrogensulfide is advantageous for suppressing the crystal growth of PbSO<sub>4</sub> because it has a high acidity, compared with the sulfate.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-162147

(43)公開日 平成8年(1996)6月21日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 10/08

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L. (全4頁)

(21)出願番号 特願平6-306481

(22)出願日 平成6年(1994)12月9日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 戸島 和夫

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 山内 友和

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 大塚 康弘

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 弁理士 大川 宏

(54)【発明の名称】 鉛蓄電池用の電解液

(57)【要約】

【目的】電解液中への添加物の工夫により、鉛蓄電池の放電容量の向上及び寿命延長を図る。

【構成】鉛蓄電池に用いられる電解液であって、硫酸水素塩が添加されていることを特徴とする。硫酸水素塩は、従来の硫酸塩と比べて電解液に対する溶解度が大きいため、電解液への添加濃度を高くすることができる分だけ、過放電時に、 $Pb^{2+}$ の生成を抑えて $PbSO_4$ の結晶成長を抑えたり、電解液の電導度低下を抑えたりする効果が向上する。また、硫酸水素塩が低温下で格子-活性物質界面に析出することを抑えることができ、析出物質により格子-活性物質間が遮蔽される問題を抑えることができる。さらに、電解液のpHが高くなると、 $PbSO_4$ は溶解析出を繰り返して結晶成長するが、硫酸水素塩は硫酸塩と比べて酸性度が高いので、 $PbSO_4$ の結晶成長を抑えるのに有利となる。

添加物	放電容量 (%)							評価
	20	40	60	80	100	120	140	
無添加								—
硫酸水素カリウム								○
硫酸水素アンモニウム								○
硫酸カルシウム								○
硫酸ヒドラジン								△
硫酸ナトリウム								△
硫酸カリウム								△
硫酸マグネシウム								×
硫酸アンモニウム								×

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉛蓄電池に用いられる電解液であって、硫酸水素塩が添加されていることを特徴とする鉛蓄電池用の電解液。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は鉛蓄電池用の電解液に関し、詳しくは鉛蓄電池の放電容量及び寿命の向上を図ることのできる鉛蓄電池用の電解液に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、硫酸を電解液とし、負極活物質にPb粉、正極活物質にPbO<sub>2</sub>を用い、これら活物質をセパレータを中間において対置させ、ガラスあるいは合成樹脂製電槽に収めた鉛蓄電池が知られている。この鉛蓄電池においては、放電時に負極のPb及び正極のPbO<sub>2</sub>はPbSO<sub>4</sub>になり、充電時に負極はPbに正極はPbO<sub>2</sub>に戻る。また、電解液の希硫酸は、放電時に電気分解により水に変わり、充電時に水から希硫酸に戻る。

【0003】 一般に、鉛蓄電池は長期間放置されたり、過放電放置されると、自己放電により充電不可能な状態となる。すなわち、過放電されると、電解液中の硫酸濃度が低下して電解液比重が低下する。とくに極板表面より極板内部の格子近傍で電解液比重が著しく低下する。このように電解液比重が低下すると、格子としてのPbや極板中に生成したPbSO<sub>4</sub>の溶解度が増大してPb<sup>2+</sup>が多量に溶出し、このPb<sup>2+</sup>はOH<sup>-</sup>、O<sup>2-</sup>と結合してPbO<sub>2</sub>を生成する。また、このような酸化反応により電解液のpHが高くなり電位が下がるため、正極格子近傍でPbO<sub>2</sub>→PbSO<sub>4</sub>への還元反応が起こり、またPbSO<sub>4</sub>はpHが高くなると溶解析出を繰り返るので非還元性の巨大なPbSO<sub>4</sub>の結晶が格子一活物質界面に析出する。したがって、上記PbO<sub>2</sub>の生成及びPbSO<sub>4</sub>の生成成長により高抵抗被膜が格子一活物質界面に形成され、充電不可能状態となる。

【0004】 そこで、電解液中にNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>やK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>などのアルカリ金属の硫酸塩や硫酸アンモニウムなどを添加することにより、過放電放置性能を向上させることができて従来より行われている(特開平1-267965号公報参照)。これらのアルカリ金属の硫酸塩や硫酸アンモニウムは、過放電時に電解液比重が低下した場合、Pb<sup>2+</sup>の生成を抑えてPbO<sub>2</sub>の発生やPbSO<sub>4</sub>の結晶成長を抑える働きをする。また過放電時、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>はH<sub>2</sub>OやPbSO<sub>4</sub>になるため、充電電流を担うイオンの存在が極めて少ない状態となり電解液の電導度が極度に低下するが、電解液中に添加された硫酸水素塩のイオンにより電導度低下が抑えられ、回復充電特性の向上により放電容量及び寿命の向上に貢献する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記従来の電

2

解液中にアルカリ金属の硫酸塩や硫酸アンモニウムを添加する技術によつても、十分に放電容量を向上させることができ難く、さらなる放電容量の向上及び寿命延長が望まれている。本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、電解液中の添加物の工夫により、さらなる放電容量の向上及び寿命延長を図ることを解決すべき技術課題とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する本発明の鉛蓄電池用の電解液は、鉛蓄電池に用いられる電解液であつて、硫酸水素塩が添加されていることを特徴とするものである。

【0007】

【作用】 本発明の鉛蓄電池用の電解液には硫酸水素塩が添加されており、アルカリ金属の硫酸塩や硫酸アンモニウムが添加された従来の電解液と比べて、鉛蓄電池の放電容量の向上及び寿命の延長をより効果的に図ることができる。この理由は以下のように考えられる。

【0008】 硫酸水素塩は、上記従来の硫酸塩と同様

20 に、過放電時に、Pb<sup>2+</sup>の生成を抑えてPbSO<sub>4</sub>の結晶成長を抑えたり、電解液の電導度低下を抑えたりする効果に貢献する。すなわち、過放電時に電解液中の硫酸濃度が低下して電解液比重が低下するとPbSO<sub>4</sub>の溶解度が増大してPb<sup>2+</sup>の生成が増大するが、弱電解質のPbSO<sub>4</sub>はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>という共通イオンをもつ硫酸水素塩が共存するとその電離度が小さくなるため、Pb<sup>2+</sup>の生成を抑えることができる。また過放電時、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>はH<sub>2</sub>OやPbSO<sub>4</sub>になるため、充電電流を担うイオンの存在が極めて少ない状態となり電解液の電導度が極度に低下するが、電解液中に添加された硫酸水素塩のイオンにより電導度低下が抑えられ、回復充電特性の向上により放電容量及び寿命の向上に貢献する。

【0009】 ここで、硫酸水素塩は、従来の硫酸塩と比べて電解液に対する溶解度が大きく、電解液への添加濃度を高くすることが可能である。例えば、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の水に対する溶解度は12.05g/100g(25℃)であるのに対し、KHSO<sub>4</sub>の水に対する溶解度は51.5g/100g(25℃)である。このため硫酸水素塩は、電解液への添加濃度を高くすることができる分

30 だけ、過放電時に、Pb<sup>2+</sup>の生成を抑えてPbSO<sub>4</sub>の結晶成長を抑えたり、電解液の電導度低下を抑えたりする効果が従来の硫酸塩より優れる。また、電解液に対する溶解度が大きいことから、硫酸水素塩が低温下で格子一活物質界面に析出することを抑えることができ、析出物質により格子一活物質間に遮蔽されて放電容量が低下する問題を抑えることができる。

【0010】 また、前述したように電解液のpHが高くなると、正極格子近傍でPbO<sub>2</sub>→PbSO<sub>4</sub>への還元反応が起こるとともに、PbSO<sub>4</sub>は溶解析出を繰り返して非還元性の巨大なPbSO<sub>4</sub>結晶として格子一活物

質界面に析出するが、硫酸水素塩は硫酸塩と比べて酸性度が高いので、 $PbSO_4$  の結晶成長を抑えるのに有利となる。

## 【0011】

【実施例】以下、本発明の実施例を具体的に説明する。

(実施例1) 希硫酸(濃度42.4wt%)に硫酸水素カリウム( $KHSO_4$ )を0.1mol/L添加した電解液を準備した。この電解液を、微細なガラス繊維よりもセバレータを介して正・負極板を配設した合成樹脂製の電槽内に注入して、2Ah-6.0Vの鉛蓄電池を作製した。なお、正極活性物質は $PbO_2$ よりなり、負極は活性物質は $Pb$ よりなる。

【0012】(実施例2) 硫酸水素カリウム( $KHSO_4$ )の代わりに硫酸水素アンモニウム( $NH_4 \cdot HSO_4$ )を電解液に添加すること以外は、上記実施例1と同様にして鉛蓄電池を作製した。

(比較例1) 硫酸水素カリウム( $KHSO_4$ )を電解液に添加しないこと以外は、上記実施例1と同様にして鉛蓄電池を作製した。

【0013】(比較例2) 硫酸水素カリウム( $KHSO_4$ )の代わりに硫酸カルシウム( $CaSO_4$ )を電解液に添加すること以外は、上記実施例1と同様にして鉛蓄電池を作製した。

(比較例3) 硫酸水素カリウム( $KHSO_4$ )の代わりに硫酸ヒドラジン( $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ )を電解液に添加すること以外は、上記実施例1と同様にして鉛蓄電池を作製した。

【0014】(比較例4) 硫酸水素カリウム( $KHSO_4$ )の代わりに硫酸ナトリウム( $Na_2SO_4$ )を電解液に添加すること以外は、上記実施例1と同様にして鉛蓄電池を作製した。

(比較例5) 硫酸水素カリウム( $KHSO_4$ )の代わりに硫酸カリウム( $K_2SO_4$ )を電解液に添加すること以外は、上記実施例1と同様にして鉛蓄電池を作製した。

【0015】(比較例6) 硫酸水素カリウム( $KHSO_4$ )の代わりに硫酸マグネシウム( $MgSO_4$ )を電解液に添加すること以外は、上記実施例1と同様にして鉛蓄電池を作製した。

(比較例7) 硫酸水素カリウム( $KHSO_4$ )の代わりに硫酸アンモニウム( $(NH_4)_2SO_4$ )を電解液に添加すること以外は、上記実施例1と同様にして鉛蓄電池を作製した。

【0016】(放電容量の評価) 上記実施例1、2及び比較例1~7の鉛蓄電池について、放電容量を評価した。これは、放電: 2A(1CA)で4.2Vまで、充電: 0.2A(0.1CA)で7hrの条件で充・放電し、電解液に何も添加していない比較例1に係る鉛蓄電池の放電容量を基準として他のものを比較した。その結果を図1に示す。

【0017】図1から明らかなように、電解液に硫酸水素塩を添加した実施例1及び実施例2に係る鉛蓄電池は、電解液に硫酸塩を添加した比較例2~7に係る鉛蓄電池と比べていずれも放電容量が向上した。また、電解液に硫酸水素アンモニウムを添加した実施例2に係る鉛蓄電池、及び電解液に何も添加していない比較例1に係る鉛蓄電池について、上記と同様の条件で放電時間と放電電圧との関係を調べた。実施例2についての結果を図2に、比較例1についての結果を図3にそれぞれ示す。

【0018】図2及び図3から明らかなように、実施例2に係る鉛蓄電池は、2回目以降の放電時の放電時間が比較例1に係る鉛蓄電池と比べて長くなっている、放電容量が向上した。

(寿命の評価) 4.5Ah、1.2Vの仕様で作製した上記実施例1及び比較例1に係る鉛蓄電池について、寿命を評価した。これは、75°C空気下でのJIS軽負荷寿命特性評価に基づいて行った。結果を図4に示す。

【0019】図4から明らかなように、電解液に硫酸水素カリウムを添加した実施例1に係る鉛蓄電池は、電解液に何も添加していない比較例1に係る鉛蓄電池と比べて寿命が20%程度延長された。なお、上記実施例では硫酸水素塩として、硫酸水素カリウム、硫酸水素アンモニウムを用いる例について説明したが、硫酸水素ナトリウム等のアルカリ金属の硫酸水素塩等のその他の硫酸水素塩についても同様の効果が得られると考えられる。

【0020】また、電解液への硫酸水素塩の添加量としては、例えば鉛蓄電池の使用環境温度や硫酸水素塩の電解液に対する溶解度に応じて適宜設定することができるが、鉛蓄電池の使用環境温度下で、電解液に溶解し得る最大限の硫酸水素塩を添加することにより、本発明の効果を最大限に発揮することができる。電解液への硫酸水素塩の添加量の好ましい範囲は、2~100g/l(リットル)であり、より好ましい範囲は10~30g/l(リットル)である。

## 【0021】

【発明の効果】以上詳述したように本発明の硫酸水素塩が添加された電解液を鉛蓄電池に用いれば、アルカリ金属の硫酸塩や硫酸アンモニウムが添加された従来の電解液を用いた鉛蓄電池と比較して、鉛蓄電池の放電容量の向上及び寿命の延長をより効果的に図ることができる。そして、鉛蓄電池の使用環境温度下で、電解液に溶解し得る最大限の硫酸水素塩を添加することにより、低温時の放電容量を従来より向上させることができるとなる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1~2及び比較例1~7に係る鉛蓄電池について、放電容量を評価した結果を示す図である。

【図2】実施例2に係る鉛蓄電池について、放電時間と放電電圧との関係を示した線図である。

【図3】比較例1に係る鉛蓄電池について、放電時間と放電電圧との関係を示した線図である。

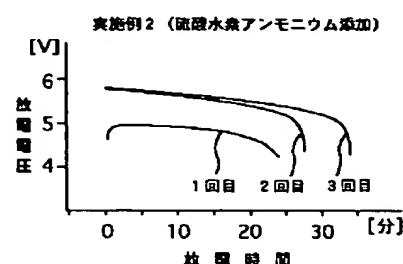
【図4】実施例1及び比較例1に係る鉛蓄電池について

て、寿命特性を評価した結果を示す線図である。

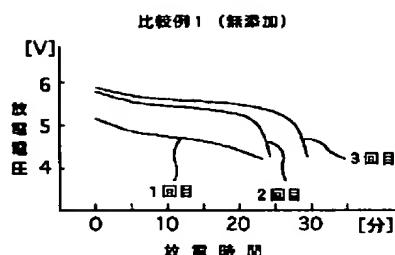
【図1】

添加物	放電容量(%)							評価
	20	40	60	80	100	120	140	
無添加								—
硫酸水素カリウム								○
硫酸水素アンモニウム								○
硫酸カルシウム								○
硫酸ヒドラジン								△
硫酸ナトリウム								△
硫酸カリウム								△
硫酸マグネシウム								×
硫酸アンモニウム								×

【図2】



【図3】



【図4】

